

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Juli 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/49633 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C04B 35/532,
35/83, B28B 3/20, 3/24, 21/52, 3/26

[DE/DE]; Glueckauf-Strasse 9, 06369 Radegast (DE).
KUENZEL, Juergen (DE/DE); Hochweg 37, 86672
Thierhaupten (DE). SCHMID, Manfred (DE/DE); Jas-
minweg 11, 86156 Augsburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11751

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2000 (24.11.2000)

(81) Bestimmungsgaestates (national): CA, CZ, JP, KR, PL, SE,
US.

(25) Erfindungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsgaestates (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 00 165 3 5. Januar 2000 (05.01.2000) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsgaestates mit Aus-
nahme von US): SGL TECHNIK GMBH (DE/DE);
Werner-von-Siemens-Strasse 18, 86405 Meitingen (DE).

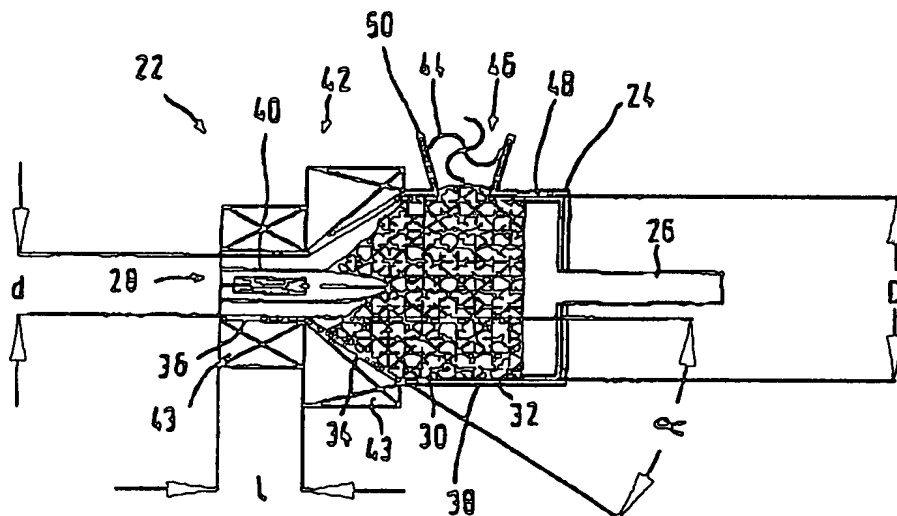
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUELLER, Holger

(54) Title: PRODUCTION OF CERAMIC TUBES WITH A RADIAL ORIENTATION PREFERENCE

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG KERAMISCHER ROHRE MIT RADIALER VORZUGSRICHTUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method and device for the production of components and semi-finished products made from synthetic graphite, in particular the production of graphite tubes. Said method comprises molding a mixed mass, preferably containing petroleum coke, or granular graphite, by means of a strand press (22), or an extruder, in the following steps: a) pre-compressing the mixed mass (20), in a static or quasi-static manner, whereby the flow of the mixed mass is stopped, or reduced, in such a way that particles in the mixed mass, previously randomly arranged, are now arranged transversely to the plane of compression, b) extrusion of the pre-compressed mixed mass (20), from an exit opening (28), in the strand press (22), or extruder, in such a way that the flow properties of the mixed mass (20) thus generated, cause the particles in said mixed mass to turn in the direction of compression by an angle (β), up to a maximum of 75 degrees from their transverse position.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/49633 A1



Herstellung keramischer Rohre mit radialer Vorzugsrichtung

Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren und einer Vorrichtung zur Herstellung von Bauteilen und Halbzeugen aus synthetischem Graphit oder keramischem Granulat, insbesondere zur Herstellung von Graphitrohren sowie von einem Bauteil oder Halbzeug aus synthetischem Graphit oder keramischem Granulat gemäß den Oberbegriffen von Anspruch 1, Anspruch 10 und Anspruch 15.

Graphit weist eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit auf und verfügt über eine hohe chemische und thermische Beständigkeit. Aus diesem Grund wird der Werkstoff Graphit beispielsweise in Form von Rohren als Halbzeug für Chemieapparate verwendet. So sind z.B. Rohrwärmetauscher aus gebündelten Graphitrohren bekannt.

Da Graphit zu den keramischen Werkstoffen zählt, gehört zu den weniger vorteilhaften Eigenschaften dieses Werkstoffs eine verhältnismäßig geringe Festigkeit besonders bei stoßartigen und schwellenden Belastungen. Um die dynamische Festigkeit von Graphitrohren zu verbessern wurde gemäß der DE 31 16 309 C2 vorgeschlagen, die Rohre mit Carbonfasern zu umwickeln, wobei die kraftschlüssige Verbindung zwischen dem Rohr und dem Faserbündel ähnlich einem Laminat durch ein aushärtbares Harz erzeugt wird. Dieses Verfahren ist jedoch relativ aufwendig und deshalb kostenintensiv.

Gemäß einem bekannten Verfahren zur Herstellung von Bauteilen und Halbzeugen aus Graphit werden als Rohstoffe z.B. Petrolkoks oder Graphitgranulat verwendet, die in einem ersten Schritt zerkleinert und gesiebt werden. Anschließend wird die zerkleinerte Ausgangsmasse mit einem Bindemittel zu einem viskosen Mischgut vermischt. Für die Formgebung des so erhaltenen preßfertigen Mischguts beispielsweise zu einem Rohr wird dieses in den Vorratsraum einer Strangpresse eingefüllt und dann über einen in einem Pressengehäuse längsverschieblichen Preßkolben in Richtung einer Austrittsöffnung verdichtet und als praktisch endloser Strang z.B. in Form eines Rohres ausgepreßt. Anstelle eines Preßkolbens kann auch eine mit dem Pressengehäuse koaxiale Schneckenwelle das Auspressen des Materials übernehmen.

Aufgrund der Vorschubbewegung des Preßkolbens und der relativ guten Fließfähigkeit des Mischguts richten sich beim Strangpressen oder Extrudieren die vorwiegend länglich geformten Koks- bzw. Graphitpartikel im auf die Austrittsöffnung zu gerichteten Strömungsfeld von Anfang an parallel zur Preßrichtung aus und bleiben bei den an-



schließenden Fertigungsschritten in dieser Position „eingefroren“. Da die Hauptrichtung der Wärmeleitung vornehmlich entlang der Ausrichtung der Werkstoffpartikel verläuft, weisen die Materialeigenschaften der solcherart gepressten Bauteile infolgedessen starke Anisotropien auf, d.h. die Wärmeleitfähigkeit eines stranggepreßten Wärmetauscher-Graphitrohres hat wegen der vornehmlichen Partikelausrichtung parallel zur Preßrichtung in axialer Längsrichtung zwar hohe Werte, ist aber in der für den Wärmeübergang in Wärmetauscherrohren wichtigen radialen Richtung unvorteilhaft niedrig. Andererseits wirkt sich die Ausrichtung der Partikel in axialer Längsrichtung günstig auf die Biege- und Zugfestigkeit der Graphitbauteile aus, was insbesondere bei Wärmetauscherrohren vorteilhaft ist.

Übliche Strangpressen weisen einen innerhalb eines Pressengehäuses längsbeweglichen Preßkolben auf, der einen in eine Austrittsöffnung eines sich in Preßrichtung trichterförmig verengenden Formgebungsmundstücks des Pressengehäuses mündenden, mit Preßgut befüllbaren und durch seine Preßbewegung verkleinerbaren Vorratsraum begrenzt. Nach erfolgtem Auspressen des Preßguts aus der Austrittsöffnung muß der Preßkolben vollständig aus dem Pressengehäuse herausgezogen werden, um den Vorratsraum erneut mit Preßgut befüllen zu können. Es liegt auf der Hand, daß der Nachfüllvorgang aufwendig ist und deshalb der Kolbenhub und der Vorratsraum solcher Strangpressen so groß wie möglich ausgeführt wird, um häufiges Nachfüllen aus wirtschaftlichen Gründen zu umgehen. Entsprechend ist der im Vorratsraum befindliche Preßling relativ lang, wodurch die zum Verdichten und Auspressen des Preßlings aus der verengten Austrittsöffnung notwendigen Vorschubkräfte hoch sind. Um die Preßkräfte zu begrenzen, wird die Masse entsprechend fließfähig einge-

stellt. Beim Auspressen stellt sich bereits innerhalb des Vorratsraumes ein Strömungsfeld ein, in welchem die Graphitpartikel dazu tendieren, sich parallel zur Preßrichtung auszurichten, was wiederum in der bereits beschriebenen, bei Rohren unerwünschten Anisotropie des Graphitwerkstoffs resultiert.

Der vorliegenden Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Bauteilen und Halbzeugen aus synthetischem Graphit oder aus keramischem Granulat zu schaffen, durch welches die im Graphitwerkstoff vorhandenen Anisotropien reduziert werden, ohne daß die Festigkeit des Werkstoffs gemindert wird.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 und Anspruch 10 genannten Merkmale gelöst. Anspruch 15 betrifft ein entsprechend dem Verfahren von Anspruch 1 hergestelltes Bauteil bzw. Halbzeug.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Anspruch 1 hat den Vorteil, daß sich wegen des Vorpressvorgangs wie beim Gesenkpressen die Graphitpartikel innerhalb des vorverdichteten Werkstoffblocks zunächst quer zur Preßrichtung ausrichten. Beim Auspressen drehen sich die Graphitpartikel wegen der eingestellten, geringeren Fließfähigkeit des Mischguts im Bereich der verengten Austrittsöffnung der Strangpresse oder des Extruders von ihrer ursprünglichen Querausrichtung nur um einen geringen Winkelbetrag in Preßrichtung, so daß sie schließlich im wesentlichen schräg oder spiralförmig zur Mittelachse des gefertigten Bauteils angeordnet sind.

Da die durch die Ausrichtung der Partikel definierte Vorzugsrichtung der Wärmeleitungs- und Festigkeitseigenschaften nun weder rein quer noch rein parallel zur Mittelachse des gepreßten Bauteils sondern schräg hierzu liegt, ergibt sich ein neuartiges Graphitmaterial mit wesentlich geringerer Anisotropie als bisher. Denn einerseits besitzen die schräg ausgerichteten Partikel eine Komponente quer zur Preßrichtung, was z.B. günstig für die radiale Wärmeleitfähigkeit von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wärmetauscher-Graphitrohren ist. Andererseits wird durch die hierzu komplementäre, in Preßrichtung weisende Komponente der Partikel verhindert, daß sich die Biegefestigkeit der Graphitrohre signifikant mindert.

Durch die in den Unteransprüchen 2 bis 9 aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Patentanspruch 1 angegebenen Verfahrens möglich.

Eine besonders zu bevorzugende Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß die Strangpresse einen Vorratsraum mit einer Zuführöffnung zum Zuführen von Mischgut aufweist, die einer Anfangs- und einer Endstellung eines den Vorratsraum verkleinerbaren Preßkolbens zwischengeordnet ist, wobei die Formgebung des Mischguts die folgenden, einen Zyklus bildenden Schritte umfaßt:

- a) Eindosieren von Mischgut in den Vorratsraum mit Hilfe einer Dosiereinrichtung bis dieser vollständig befüllt ist, wenn sich der Preßkolben in der Anfangstellung befindet,
- b) Quasi-statisches Vorpressen des Mischguts im Vorratsraum durch langsamen Vorschub des Preßkolbens, um die Partikel quer zur Preßrichtung auszurichten,



- 5 c) Auspressen eines Volumens von vorverdichtetem Mischgut aus der Austrittsöffnung, das kleiner ist als das ursprünglich im Vorratsraum befindliche Volumen, wodurch bei Erreichen der Endstellung des Preßkolbens im Vorratsraum ein vorverdichtetes Restvolumen verbleibt,
- d) Zurückfahren des Preßkolbens in die Anfangsstellung und Eindosieren von neuem Mischgut in einen Zwischenraum zwischen dem vorverdichteten Restvolumen und dem Preßkolben bis der Vorratsraum wieder vollständig befüllt ist,
- 10 e) Fortfahren mit Schritt b).

15 Wegen der schnellen und quasi kontinuierlichen Nachfüllmöglichkeit mittels der Zuführöffnung können auch geringe Mengen an Preßgut durch einen einzigen Preßhub wirtschaftlich verpreßt werden. Hohe Preßkräfte sind demnach nicht mehr notwendig, so daß die Fließfähigkeit des Mischguts gezielt reduziert werden kann. Wegen der inneren Fließbehinderung des Preßguts kann sich kein ausgeprägtes Strömungsfeld ausbilden, in welchem sich die Graphit- bzw. Granulatpartikel parallel zur Strömungsrichtung ausrichten könnten. Vielmehr wird, wie bereits vorangehend beschrieben, das Preßgut näherungsweise statisch vorgepreßt, wodurch sich die Graphitpartikel quer zur Preßrichtung ausrichten, bevor es den Vorratsraum durch die Austrittsöffnung verläßt. Aufgrund der inneren Fließbehinderung der vorgepreßten Masse findet beim Durchströmen der verengten Austrittsöffnung deren vorteilhafte Schrägausrichtung statt.

20

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß die anfangs notwendige Ausrichtung der Partikel quer zur Preßrichtung

dadurch bewerkstelligt wird, daß das Mischgut vorzugsweis mittels einer Gesenkpresse zu einem blockartigen Vorpressling vorverdichtet und der Vorpressling anschließend in einen Vorratsraum eines Kolbenextruders eingesetzt wird, um ihn dann zur Formgebung durch die Austrittsöffnung zu pressen.

Weitere besonders zu bevorzugende Maßnahmen sehen vor, daß das Mischgut durch Mischen einer mindestens eine Korngrößenfraktion von Petrolkoks und/oder Graphitgranulat beinhaltenden Ausgangsmasse mit einem Bindemittel gewonnen wird, und dem Mischguts zusätzlich Kohlenstoffasern zugemischt werden. Durch Zumischen von Kohlenstoffasern kann in vorteilhafter Weise die Festigkeit der Graphitbauteile gesteigert werden.

Ein Zusatz von handelsüblichen Preßhilfsmitteln unterstützt die gewünschte innere Fließbehinderung der Masse dahingehend, daß insbesondere die Wandreibung der Masse mit der Zylinderwand herabgesetzt wird und so eine Propfenströmung entsteht, welche die Ausrichtung der Partikel in Preßrichtung behindert.

Die bei der Herstellung von Graphitbauteilen verwendeten Bindemittel haben die Aufgabe, durch hohes Benetzungsvermögen die Feststoffpartikel untereinander zu verbinden und damit plastisch verformbar zu machen sowie die erforderliche Festigkeit der Bauteile sicherzustellen. Das Bindemittel wird üblicherweise den z.B. aus Petrolkoks oder Graphitgranulat bestehenden Feststoffen in flüssiger Form zugesetzt. Die Menge an Bindemittel wird beim Stand der Technik so hoch dosiert, daß innerhalb des Vorratsraumes der Strangpresse ein relativ niedriger Staudruck erzeugt wird. Ein Mischgut mit dem üblichen hohen Bindemittelanteil hat jedoch den Nachteil, daß aufgrund der

guten Fließfähigkeit der Mass die Ausrichtung der Partikel in Preßrichtung besonders gut erfolgt und auf diese Weise die Ausbildung eines stark anisotropen Preßteils unterstützt wird. Darüber hinaus schrumpft das Material beim anschließenden Pyrolysieren stark. Die starke Schrumpfung wirkt sich darüber hinaus ungünstig auf die Verstärkungswirkung der eingebrachten Carbonfasern aus.

Entsprechend ist gemäß einer Weiterbildung der Erfindung der Massenanteil des zugemischten Bindemittels niedrig und beträgt zwischen 5 und 32 Gew% an der Gesamtmasse des Mischguts. Dies hat den Vorteil, daß das Mischgut einerseits bei der anschließenden Pyrolyse weniger schrumpft und andererseits weniger fließfähig ist, so daß die erwünschte Fließbehinderung des Mischguts durch einen geringeren Anteil an flüssigem Bindemittel wirkungsvoll unterstützt wird und die Tendenz der Graphitpartikel, sich parallel zur Strömungsrichtung auszurichten, sinkt. Beim späteren Pyrolysieren wird zudem wirksam verhindert, daß die in den aus dem Mischgut hervorgehenden Bauteilen vorhandenen Kohlenstofffasern aufgrund der Schrumpfung wirkungslos werden.

Eine weitere Fortbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß das Mischen der Ausgangsmasse und des Bindemittels sowie weiterer Rohstoffe zum Mischgut durch einen Mischer mit geringer Scherwirkung, z.B. einem Taumelmischer oder einem Rhönradmischer erfolgt. Hierdurch ergibt sich ein besonders schonender Mischvorgang, insbesondere wird vermieden, daß die zur Erhöhung der Bauteilfestigkeit zugesetzten Kohlenstofffasern abgeschert werden oder abbrechen. Darüber hinaus erfolgt die Durchmischung der einzelnen Bestandteile mit Hilfe von Taumelmischern besonders gründlich, so

daß sich keine unerwünschten Ansammlungen von Kohlenstoff-Stapelfasern bilden.

Schließlich ist gemäß einer Weiterbildung des Verfahrens von Anspruch 1 vorgesehen, daß die Ausgangsmasse vor dem Mischen derart zerkleinert und gesiebt wird, daß sie im wesentlichen eine erste Korngrößenfraktion mit Korngrößen größer 0 mm und kleiner als 60 µm und mit einem Massenanteil von 20 bis 100 Gew % an der Ausgangsmasse beinhaltet, und eine zweite Korngrößenfraktion mit Korngrößen von 60 µm bis 750 µm und einem Massenanteil von 0 Gew% bis 34 Gew% an der Ausgangsmasse sowie eine dritte Korngrößenfraktion mit Korngrößen größer als 750 µm bis 2000 µm und einem Massenanteil von 0 Gew% bis 46 Gew% an der Ausgangsmasse. Durch das Erzeugen einer mit gröberen Körnern durchsetzten Ausgangsmasse ist das hieraus hervorgehende Mischgut weniger viskos und infolgedessen tritt beim anschließenden Preßvorgang eine höhere innere Reibung auf, die ein rasches Abfließen des Mischguts aus der Austrittsöffnung der Strangpresse verhindert. Hierdurch wird die erwünschte Vorverdichtung des Mischguts wirkungsvoll unterstützt.

Die Vorrichtung gemäß Anspruch 10 hat den Vorteil, daß wegen der schnellen und quasi kontinuierlichen Nachfüllmöglichkeit der Strangpresse mittels der Zuführöffnung mit einem einzigen Preßhub auch geringere Mengen an Preßgut wirtschaftlich verpreßt werden können und demzufolge mit gegenüber dem Stand der Technik geringeren Kräften gepreßt werden kann. Eine Erhöhung der Fließfähigkeit des Mischguts zur Begrenzung der Preßkräfte ist demnach nicht mehr notwendig. Vielmehr kann im Gegenteil die Fließfähigkeit des Mischguts gezielt reduziert werden, um die Ausbildung eines ausgeprägten Strömungsfeldes zu verhindern, in welchem sich die Graphitpartikel in



unerwünschter Weise parallel zur Strömungsrichtung ausrichten könnten. Darüber hinaus ist mit einem Verhältnis D/d des Durchmessers D des Vorratsraumes zum Durchmesser d der Austrittsöffnung kleiner gleich 2,5, vorzugsweise in einem Bereich von 0,4 bis 1,0, die gewünschte Partikelausrichtung am besten erzielbar.

Durch die in den Unteransprüchen 11 bis 14 aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen der im Patentanspruch 10 angegebenen Vorrichtung möglich.

Übliche Strangpressen erstrecken sich in vertikaler Richtung, um nach Entfernen des Preßkolbens den Vorratsraum von oben gleichmäßig mit Mischgut befüllen zu können. Um Endlosbautelle, z.B. Rohre auspressen zu können, muß allerdings die Bauhöhe solcher vertikaler Strangpressen entsprechend groß sein.

Demgegenüber sieht eine bevorzugte Weiterbildung der Vorrichtung von Anspruch 10 vor, daß die Längserstreckung der Strangpresse im wesentlichen parallel zur Horizontalen und die Zuführöffnung des Vorratsraumes im wesentlichen quer dazu angeordnet ist. Wegen der horizontalen Anordnung der Strangpresse ist deren Bauhöhe vorteilhaft gering und Endlosbautelle können in nahezu beliebiger Länge ausgepreßt werden. Zum andern ist durch die in vertikaler Richtung erfolgende Befüllung des Vorratsraumes sichergestellt, daß sich das Mischgut dort gleichmäßig verteilt.

Zeichnungen

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen :



- Fig.1 ein Fließschema eines Teils des Fertigungsprozesses von Graphitbauteilen ;
- Fig.2 eine schematische Schnittdarstellung durch eine erfindungsgemäße Strangpresse zum Pressen des Mischguts in bevorzugter Ausführungsform mit vollständig gefülltem Vorratsraum;
- Fig.3 die Strangpresse von Fig.2 während der Vorverdichtung;
- Fig.4 die Strangpresse von Fig.2 während der Extrusion;
- Fig.5 die Strangpresse von Fig.2 während des Nachfüllvorgangs;
- Fig.6 einen Kolbenextruder zur Formgebung des Mischguts;
- Fig.7 einen Einschneckenextruder zur Formgebung des Mischguts.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Im Fließschema nach Fig.1 sind die ersten Fertigungsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen und Halbzeugen aus Graphit oder keramischem Granulat dargestellt, wobei gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel Graphitrohre zur Verwendung in Wärmetauschern gefertigt wurden. Hierzu wurden zahlreiche Fertigungsversuche mit unterschiedlichen Rohstoffen und Verfahrensschritten durchgeführt, von welchen im folgenden nur einige exemplarisch beschrieben sind.

Als Ausgangsmasse wurde beispielsweise Petrolkoks verwendet, welches zunächst calciniert, d.h. bei 1200 bis 1400 Grad Celsius



beispielsweise in einem Drehrohr- oder Tellerofen 2 gegläht und dann in einem Silo 4 zwischengelagert wurde. In einem nachfolgenden Schritt wurde die Ausgangsmasse z.B. durch Kreiselbrecher 6 oder Schlagmühlen derart zerkleinert und in Sieben 8 gesiebt, daß sich Fraktionen unterschiedlicher Korngrößen ergaben, die in voneinander getrennten Bunkern 10 zwischengelagert wurden.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind anhand von drei Versuchsbeispielen jeweils die Granulometrie von zerkleinertem und gesiebttem Petrolkoks und Graphitgranulat aufgeführt und die Korngrößen jeweils in vier Bereiche, 0 – 60 µm, 60 – 200 µm, 200 – 400 µm und 400 – 750 µm klassifiziert. Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel, in welchem ausschließlich Petrolkoks als Ausgangsmasse diente, hatten die größten Partikel einen Durchmesser zwischen 400 µm und 750 µm, wobei 45 Gew% (Gewichtsprozent) Massenanteil kleiner als 60 µm und 55 Gew% Massenanteil der Ausgangsmasse größer/gleich 60 µm waren. Ebenfalls Petrolkoks als Rohstoff fand bei einem zweiten Ausführungsbeispiel Verwendung, bei welchem die größten Partikel etwas kleiner 400 µm waren und der Massenanteil von Partikeln kleiner als 60 µm 44 Gew% und derjenige von Partikeln größer/gleich 60 µm 56 Gew% betrug. Schließlich erreichten die größten Partikel bei der Verwendung von Graphitgranulat als Ausgangsstoff eine Größe von 750 µm, wobei der Massenanteil von Partikeln größer/gleich 60 µm 45 Gew% und der Anteil der Partikel kleiner als 60 µm 56 Gew% betrug.

Fraktion [µm]	0 - 60	60 - 200	200 - 400	400 - 750
Petrolkoks, Massenanteil [Gew%]	45	21	14	20
Petrolkoks, Massenanteil [Gew%]	44	32	24	0
Graphitgranulat, Massenanteil [Gew%]	55	17	18	10

Tabelle 1 : Granulometrie der Ausgangsmasse anhand von Beispielen

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind mit „A“ die im Laufe der Versuche ermittelten minimal möglichen Korngrößen und mit „B“ die maximal möglichen Korngrößen bezeichnet, mit welchen eine noch ausreichende Bauteilfestigkeit erzielbar bzw. eine Formgebung des Graphitmaterials gerade noch möglich war. Demnach nahmen die Korngrößenfraktionen zwischen 0 und 60 µm bei der kleinstmöglichen Körnung A zusammen 100 Gew% Massenanteil an der Ausgangsmasse ein, größere Körnungen als 60 µm kamen dagegen nicht vor. Demgegenüber ergab sich bei der größtmöglichen Körnung B ein wesentlich breiteres Band von 0 bis 2000 µm, wobei die feinsten Fraktionen zwischen 0 und 60 µm zusammen 20 Gew% Massenanteil, die mittleren Fraktionen von 60 µm bis 750 µm zusammen 34 Gew% Mas-

senanteil und die größten Fraktionen zwischen 750 μm und 2000 μm zusammen 46 Gew% Massenanteil der Ausgangsmasse ausmachten.

Fraktion [μm]	0 - 10	10 - 40	40 - 60	60 - 200	200 - 400	400 - 750	750 - 1000	1000 - 2000
A	60	40	0	0	0	0	0	0
Anteile [Gew %]								
B	3	10	7	15	10	9	21	25
Anteile [Gew%]								

Tabelle 2 : Maximale und minimale Granulometrie der Ausgangsmasse

Wie aus Tabelle 3 und Fig.1 hervorgeht, wurde der Petrolkoks bzw. das Graphitgranulat 1 im Anschluß an seine Zerkleinerung und Siebung mit einem Bindemittel 12, beispielsweise Phenolharz, Novolak®, Typ SP 222, Fließstrecken 20 - 100 mm, feingemahlen mit einem Zusatz von 8% Hexamethylentetramin (Hexa), der Firma Bakelite AG, Deutschland, oder Pech der Sorte BX 95, EP > 30 Grad Celsius, der Firma Rütgers, Deutschland, vermischt. Zusätzlich wurden bei einigen Versuchen der Ausgangsmasse geschlichtete Kohlenstoff-Stapelfasern 14, vorzugsweise SIGRAFIL® - Fasern des Typs C-25-S006 EPY der Firma SGL Technik GmbH, Deutschland, mit einem Durchmesser von 8 μm und einer Länge von 6 mm zugesetzt. Schließlich wurde bei einigen der Versuche zusätzlich ein Preßhilfsmittel 16 zur Reduzierung der



Wandreibung zugemischt, z.B. in Form von Paraffinöl mit einer Viskosität von 60 mPa-s bei 20 Grad Celsius oder in Form von Stearin[®], Laborprodukt „Stearinsäure“. Gemischt wurde mit einem langsam laufenden Rhönradmischer 18 mit Mischschikanen in Form von Lochblechkreuzen bei Raumtemperatur bzw. mit einem Zweiarmmischer bei einer Temperatur von 80 Grad Celsius, wobei man als Resultat ein preßfertiges Mischgut 20 erhielt.

In Tabelle 3 sind darüber hinaus die Massenanteile der Rohstoffe des Mischguts 20 dargestellt, wie sie bei den Versuchen verwendet wurden. Demgemäß betrug der Massenanteil der aus den verschiedenen Korngrößenfraktionen bestehenden Ausgangsmasse zwischen 65 und 95 Gew%, und der Massenanteil des Bindemittels zwischen 5 und 32 Gew% an der Gesamtmasse des Mischguts 20. Soweit Kohlenstoff-Stapelfasern 14 zugemischt wurden, betrug deren Massenanteil 0 bis 15 Gew%, im Falle des Preßhilfsmittels 16 0 bis 5 Gew%.

Die Formgebung des Mischguts 20 erfolgte durch eine in Fig.2 im Querschnitt dargestellte Strangpresse 22 mit einem innerhalb eines Pressengehäuses 24 längsbeweglichen Preßkolben 26, der einen in eine demgegenüber verengte Austrittsöffnung 28 des Pressengehäuses 24 mündenden, mit Preßgut befüllbaren und durch seine Preßbewegung verkleinerbaren Vorratsraum 30 begrenzt. Die Längserstreckung der Strangpresse 22 ist im wesentlichen parallel zur Horizontalen.

Das Pressengehäuse 24 umfaßt einen den Preßkolben 26 führenden zylindrischen Abschnitt 32 mit Durchmesser D und einen trichterförmigen Abschnitt 34, der beispielsweise endseitig mit einem die

Austrittsöffnung 28 bildenden Rohmundstück 36 mit Durchmesser d versehen ist.

Rohstoff	Eigenschaft	Bereich
Petrolkoks / Graphitgranulat	Granulometrie	Maximale Korngröße 0,04 bis 2mm
	Menge	65 – 95 Gew%
Bindemittel	Art	Pech, EP > 30°C, Phenolharze, Phenolharz-Novolake Fließstrecke 20 – 100 mm
	Menge	5 – 32 Gew%
Kohlenstoffasern	Faserlängen	0,2 – 15 mm
	Vorbehandlung	Geschlichtet, Schlichte geeignet für Einbindung in Pech und/oder Phenol- harze
	Menge	0 – 15 Gew%
Presshilfsmittel	Art	Paraffinöl, Stearin®
	Menge	0 – 5 Gew%

Tabelle 3 : Art und Massenanteile der Komponenten des Mischguts

Der Vorratsraum 30 wird im wesentlichen durch einen vom zylindrischen und trichterförmigen Abschnitt 32, 34 umschlossenen und von einer zur Austrittsöffnung 28 weisenden Preßfläche 38 des Preßkol-

bens 26 begrenzten Raum gebildet und ist maximal groß, wenn der Preßkolben 26 sich in einer von der Austrittsöffnung 28 maximal entfernten, in Fig.2 dargestellten Anfangsposition befindet.

5 Zur Rohrformung ist innerhalb des Rohrmundstücks 36 ein Gegendom 40 mit Radialabstand zu dessen innerer Umfangsfläche koaxial aufgenommen, welcher mit seinem zum Preßkolben 26 weisenden Ende zumindest teilweise in den zylindrischen Abschnitt 32 des Pressengehäuses 24 hineinragt und sich dort verjüngt. Der trichterförmige Abschnitt 34, das Rohrmundstück 36 und der Gegendom 40 bilden zu-
10 sammen ein Formgebungsmundstück 42 der Strangpresse 22. Das Formgebungsmundstück 42 steht mit Heizeinrichtungen 43 in wärmeübertragender Verbindung, zur Erwärmung von durch das Formgebungsmundstück 42 hindurchgepreßtem Mischgut, wobei die Heizeinrichtung 43 des Rohrmundstücks 36 von der des trichterförmigen Abschnitts 34 wärmeisoliert ist.
15

Das Verhältnis D/d des Durchmessers D des zylindrischen Abschnitts 32 des Pressengehäuses 24 zum Durchmesser d des Rohrmundstücks 36 ist kleiner gleich 2,5 und liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 0,4 bis 1,0. Das Verhältnis des Durchmessers d
20 des Rohrmundstücks 36 zu seiner Länge l ist vorzugsweise kleiner gleich 1 und der trichterförmige Abschnitt 32 weist einen Kegelwinkel α von 35 Grad auf.

Der Vorratsraum 30 hat eine separate, mit einer Dosiereinrichtung 44 in Verbindung stehende Zuführöffnung 46, über welche ihm
25 Preßgut dosiert zuführbar ist. Die Zuführöffnung 46 ist als Durchgangsbohrung in einer Wandung 48 des zylindrischen Abschnitts 32 des Pressengehäuses 24 quer zur horizontalen Längserstreckung der

Strangpresse 22 ausgebildet und durch einen trichterförmigen Einfüllstutzen 50 nach radial außen hin fortgeführt, in welchem eine die Dosiereinrichtung bildende Zellradschleuse 44 aufgenommen ist.

Im folgenden sollen nun die einzelnen, in Fig.2 bis Fig.5 in schematischer Weise veranschaulichten Schritte erläutert werden, aus welchen sich ein Preßvorgang zusammensetzt. Zu Beginn befindet sich der Preßkolben 26 gemäß Fig.2 in einer von der Austrittsöffnung 28 maximal entfernten Anfangsposition, so daß der Vorratsraum 30 seine maximale Größe einnimmt. In einem ersten Schritt wird über die Zellradschleuse 44 Mischgut mit regellos ausgerichteten Partikeln in den Vorratsraum 30 eindosiert, bis dieser vollständig gefüllt ist. Anschließend wird das eindosierte Mischgut durch Vorschub des Preßkolbens 26, beispielsweise mit einer kontinuierlichen Vorschubgeschwindigkeit s von maximal 4 m/min, im Vorratsraum 30 komprimiert, wie in Fig.3 gezeigt ist. Wegen der hohen Anteile an grobkörnigen Fraktionen des zerkleinerten Graphitgranulats bzw. Petrolkokes, die eine relativ hohe innere Reibung im Preßgut bedingen, wird zunächst verhindert, daß Mischgut durch die verengte Austrittsöffnung abfließen kann. In der Folge ergibt sich eine quasi-statische Verdichtung, weshalb sich die im Mischgut zuvor regellos ausgerichteten Partikel, z.B. Kohlenstoffasern und Graphitpartikel, ähnlich wie beim Pressen in einer Gesenkpresse, nun quer zur Vorschub- oder Preßrichtung ausrichten können.

Da sich der Preßkolben 26 mit beispielsweise kontinuierlicher Vorschubgeschwindigkeit auf die Austrittsöffnung 28 zu bewegt, ergibt sich nach einer gewissen Zeit die in Fig.4 dargestellte Situation, in welcher er seine Endposition erreicht hat und vorverdichtetes Mischgut

den Gegendom 40 passierend durch die Austrittsöffnung 28 abfließt, wodurch es zu einem endlosen Rohr 52 geformt wird. Durch die innere Fließbehinderung richten sich die zuvor quer zur Preßrichtung ausgerichteten Partikel innerhalb des Mischguts derart um, daß sie eine geringfügig geänderte, schräge Stellung einnehmen und bezogen auf ihre Längserstreckung nun eine Richtungskomponente in Preßrichtung aufweisen. Unter Schräglage soll hier eine Winkelausrichtung β größer als 0 Grad und kleiner/gleich 75 Grad zu einer Ebene senkrecht zur Längsachse des Rohres verstanden werden.

Um eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit der Graphitrohre 52 in radialer Richtung zu erzielen, ist eine zu starke Umrichtung der Partikel in Richtung der Längsachse ungünstig. Zweckmäßig ist dafür Sorge zu tragen, daß die auf das vorverdichtete Mischgut wirkende äußere Reibung möglichst niedrig ist, die innere Reibung dagegen möglichst hoch ist, z.B. durch Zugabe des Preßhilfsmittels 16. Es wird die Ausbildung einer Pfropfenströmung im Inneren des Vorratsraumes 30 angestrebt.

Die Zuführöffnung 46 ist vorzugsweise der Anfangsstellung und der Endstellung des Preßkolbens 26 zwischengeordnet, so daß er in seiner Endstellung gemäß Fig.4 die Zuführöffnung 46 zumindest teilweise passiert hat und sich im Bereich des Endes des zylindrischen Abschnitts 32 des Pressengehäuses 24 befindet, wodurch der Vorratsraum 30 von der Zuführöffnung 46 abgekoppelt wird. Der Kolbenhub ist vorzugsweise so bemessen, daß ein Volumen an gepreßtem Mischgut aus der Austrittsöffnung 28 herausgepreßt wird, das kleiner ist als ursprünglich in den Vorratsraum 30 eindosierte Mischgutvolumen, so daß ein in den trichterförmigen Abschnitt 34 des Pressengehäuses 24 verpreßtes Restvolumen an Mischgut im Vorratsraum 30 verbleibt.



Schließlich wird der Preßkolben 26 rasch in seine Anfangsposition zurückgefahren, wodurch die Zuführöffnung 46 vollständig freigegeben wird, wie anhand von Fig.5 gezeigt ist. In den nun zwischen dem im trichterförmigen Abschnitt 34 verbliebenen Restvolumen des Mischguts und der zur Austrittsöffnung 28 weisenden Preßfläche 38 des Preßkolbens 26 entstandenen Zwischenraum 54 wird nun mittels der Dosiereinrichtung 44 neues Mischgut 20 eingefüllt bis der Vorratsraum 30 wieder vollständig befüllt ist. Da das Mischgut-Restvolumen des vorangehenden Preßvorgangs im trichterförmigen Abschnitt 34 bereits vorverdichtet ist, bildet es eine Abflußbarriere für das neu eingefüllte Mischgutvolumen, gegen welches der Preßkolben 26 nun von der anderen Seite her drückt. Mit fortschreitender Kolbenbewegung wird daher zunächst das neu eingefüllte, noch gering verdichtete Mischgutvolumen komprimiert, so daß sich die Partikel quer ausrichten können, bevor das im trichterförmigen Abschnitt 34 verbliebene, einen Pfropf darstellende Restvolumen des vorangehenden Preßvorgangs ausgepreßt wird. Nachdem der Preßkolben 26 seine Endstellung erreicht hat, beginnt der beschriebene Zyklus von neuem.

Neben der vorstehend beschriebenen Strangpresse 22 wurde zur Formgebung von Mischgut auch ein in Fig.6 gezeigter Kolbenextruder 56 benutzt, mit einem innerhalb eines Extrudergehäuses 58 längsbeweglichen Preßkolben 60, der einen in eine demgegenüber verengte Austrittsöffnung 61 mündenden, mit Preßgut befüllbaren und durch seine Preßbewegung verkleinerbaren Vorratsraum 62 begrenzt. Das Extrudergehäuse 58 umfaßt einen den Preßkolben 60 führenden zylindrischen Abschnitt 64 und einen trichterförmigen Abschnitt 66 mit einem Kegelwinkel γ von vorzugsweise 30 Grad, der endseitig mit einem die Austrittsöffnung 61 bildenden Rohrstummel 68 versehen ist,



wobei der Vorratsraum 62 im wesentlichen durch den vom zylindrischen und trichterförmigen Abschnitt 64, 66 umschlossenen und von einer zur Austrittsöffnung 61 weisenden Preßfläche 70 des Preßkolbens 60 begrenzten Innenraum gebildet wird. Gegenüber der vorangehend beschriebenen Strangpresse 22 ist der Vorratsraum 62 wesentlich länger, so daß zum Pressen größere Kräfte notwendig sind und die Vorschubgeschwindigkeit s ebenfalls höher ist.

Bei den Versuchen, bei welchen der Kolbenextruder 56 Verwendung fand, wurde das Mischgut zunächst in einer nicht dargestellten, an sich bekannten Gesenkpresse statisch vorverdichtet, um eine Ausrichtung der Graphitpartikel und Kohlenstoffasern quer zur Preßrichtung zu erreichen. Anschließend wurde der vorverdichtete und an die Größe des Vorratsraumes 62 des Kolbenextruders 56 angepaßte Vorpressling in diesen eingebracht, indem der Preßkolben 60 durch eine endseitige, mit der Kolbenachse koaxiale, hintere Öffnung 72 gegen die Preßrichtung herausgezogen und danach der Vorpressling durch dieselbe Öffnung in den Vorratsraum 62 eingesetzt wurde. Durch den im Anschluß stattfindenden Kolbenvorschub und das hieraus resultierende Auspressen von Mischgut aus der Austrittsöffnung 61 wurden die Partikel analog wie bei der vorangehend beschriebenen Strangpresse 22 in eine Schräglage umgerichtet.

Fig. 7 zeigt einen Einschneckenextruder 74, wie er zur Formgebung des Mischguts bei einigen der Versuche eingesetzt wurde. Anstatt eines Preßkolbens weist der Einschneckenextruder 74 eine innerhalb eines Extrudergehäuses 76 koaxial rotierende Preßschnecke 78 auf.



Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die bei 17 Versuchen zur Herstellung von Graphitrohren verwendeten und erzielten Parameter. Beispielsweise wurde bei dem mit der laufenden Nummer 8 (lfd. Nr.) bezeichneten Versuch ein Mischgut, dessen Gesamtmasse aus 87 Gew% Graphit mit einer maximalen Korngröße von 0,75 mm und aus 10 Gew% Bindemittel in Form von Novolak, 1 Gew% Paraffinöl, sowie 2 Gew% Kohlenstoffasern der Länge 6mm bestand, mit der Strangpresse 22 mit beheiztem Formgebungsmundstück 42 gemäß dem in Fig.2 bis Fig. 5 dargestellten Verfahren zu einem Graphitrohr verpreßt. Die Mischung der dosierten Einzelkomponenten zu einem Mischgut erfolgte mit dem Rhönradmischer 18 (Fig.1) bei Raumtemperatur. Die relative Fließfähigkeit des Mischguts betrug 0,38. Nach der Formgebung durch die Strangpresse 22 wurde das Graphitrohr in einem elektrisch beheizten Ofen unter Schutzgasspülung (Stickstoff) bis 800 Grad Celsius gebrannt (verkocht).

Ergebnis von Versuch Nr.8 waren Graphitrohre mit einer Wärmeleitfähigkeit von 84 W/(m x K) in Preß- oder Rohrlängsrichtung und 81 W/(m x K) quer zur Preß oder Rohrlängsrichtung, wobei sich ein Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten längs/quer zur Preßrichtung von 1,04 ergab. Der Winkel zwischen den Kohlenstoffasern und der Preß- oder Rohrlängsrichtung betrug etwa 85 Grad, d.h. die zunächst quer ausgerichteten Partikel (entspricht 90 Grad) wurden ca. 5 Grad in Preßrichtung umgerichtet. Der Berstdruck des Graphitrohres belief sich auf 68 bar.

Std. Nr.	Rechtsstoffe				
	Mangananteile in (Gew.-%)				
	Koks, Graphit	Pech	Novolack	Preschillie	C-Faser
Formgebung durch Strangpresse					
	Graphit < 0,75 mm	E.P. 110 °C	Feinpulver ◇ 8% Hexan	Paraffinöl	Länge 6mm
1	78	-	20	-	2
2	80	-	18	-	2
3	80	-	18	-	2
4	84	-	14	-	2
				Stearin	
6	87	-	12	1	-
6	89	-	12	1	2
7	87	-	10	1	2
8	87	-	10	1	2
Formgebung durch Kolbenextruder					
	Graphit < 0,75 mm	E.P. 110 °C	Feinpulver ◇ 8% Hexan	Paraffinöl	Länge 6mm
9	80	-	18	2	-
10	80	-	18	2	-
11	78	-	18	2	2
12	82	-	16	1	2
Formgebung durch Schneckenextruder mit tonischem Mundstück					
	Graphit < 0,75 mm				
13	75	-	25	-	-
Formgebung durch Schneckenextruder mit gestuften Mundstück					
	Petrolkoks < 0,75 mm	E.P. 110 °C	Feinpulver ◇ 8% Hexan	Paraffinöl	Länge 6mm
14	70	30	-	-	-
15	68	30	-	-	2
	Petrolkoks < 0,4 mm				
16	69	31	-	-	-
17	87	30	-	1	2

Tabelle 4 : Versuchsparameter

Lfd. Nr.	Relative Fließfähig- keit des Mischguts	Bron- nen	Graphi- törog.	Wärmeleitfähigkeit [W (m x K)]			G- Faser- aus- rich- tung [Grad]	Brust- druck [bar]
				In Prob- richtung	quer zur Prob- richtung	Verhältnis Längs/quer		
Formgebung durch Strangpressen								
1	0,95	ja	nein	60	40	1,5	ca. 80	41
2	0,98	ja	nein	98	42	1,3	ca. 60	-
3	0,98	ja	ja	98	62	1,1	ca. 60	-
4	0,75	ja	ja	67	61	1,1	ca. 79	45
5	0,54	ja	nein	62	59	1,05	-	49
6	0,52	ja	nein	64	62	1,03	ca. 80	66
7	0,38	ja	nein	67	65	1,03	ca. 85	70
8	0,38	ja	ja	64	61	1,04	ca. 85	68
Formgebung durch Kolbenextruder								
9	0,72	ja	nein	51	41	1,2	-	34
10	0,72	ja	ja	58	51	1,1	-	-
11	0,68	ja	ja	62	58	1,07	ca. 75	55
12	0,48	ja	ja	65	64	1,02	ca. 80	69
Formgebung durch Schneckenextruder mit konischem Mundstück								
13	2,0	ja	ja	60	25	2,4	-	40
Formgebung durch Schneckenextruder mit gestuften Mundstück								
14	3,0	ja	ja	110	80	1,22	-	41
15	2,4	ja	ja	88	89	1,02	ca. 30	67
16	2,8	ja	ja	120	90	1,33	-	-
17	2,7	ja	ja	110	89	1,16	ca. 30	53

Fortsetzung von Tabelle 4

Zum Vergleich hierzu ist mit der Nummer 13 ein Referenzversuch bezeichnet, bei welchem die Formgebung mittels eines Schneckenextruders gemäß dem Stand der Technik mit einem 30 Gradkonischen Formgebungsmundstück erfolgte. Dem Mischgut wurden keine Kohlenstoffasern zugemischt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ergaben sich Graphitrohre, bei welchen die Wärmeleitfähigkeit in



Rohrlängsrichtung das 2,4-fache der Wärmeleitfähigkeit quer zur Rohrlängsrichtung betrug. Verglichen mit dem Versuch Nr.8 mit einem Verhältnis längs/quer von 1,04 daher eine deutlich höher ausgeprägte Werkstoff-Anisotropie.

5 Demgegenüber wurde zum Verpressen des Mischguts im Rahmen des Versuchs Nr.14 der Schneckenextruder 74 gemäß Fig.7 mit gestuftem anstatt mit konischem Formgebungsmundstück verwendet. Hierdurch konnte ein wesentlich günstigeres Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit längs/quer zur Preßrichtung von 1,22 erzielt werden.

10 Ein vorteilhaft ausgeglichenes Wärmeleitfähigkeitsverhältnis von 1,02 wurde auch beim Versuch Nr.12 erzielt, bei welchem das Mischgut eine relative Fließfähigkeit von 0,45 aufwies und die Formgebung durch den Kolbenextruder 56 gemäß Fig.6 erfolgte, wobei das Mischgut in einer Gesenkpresse vorverdichtet wurde. Der Bindemittelanteil (Novolak) des Mischguts war mit 15 Gew% niedrig, außerdem wurden 15 2 Gew% Kohlenstoffasern und 1 Gew% Preßhilfsmittel zugesetzt. Als Winkel zwischen den im Graphitmaterial eingebetteten Kohlenstoffasern und der Rohrlängsrichtung ergab sich etwa 80 Grad, d.h. die aufgrund der Blockverdichtung in der Gesenkpresse zunächst quer ausgerichteten Partikel (entspricht 90 Grad) wurden um 10 Grad in Preß- 20 richtung umgerichtet. Außerdem lag der Berstdruck mit 65 bar wesentlich höher als beim Stand der Technik (Versuch Nr.13).

25 Die Parameter der weiteren Versuche sind der Tabelle entnehmbar, wobei zusammenfassend festgestellt werden kann, daß die für die Graphitwerkstoffe des Stands der Technik typische ausgeprägte Anisotropie durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens signifikant reduziert werden konnte. Im Ergebnis ergaben sich Graphitbau-



teil mit wesentlich höherer Wärmeleitfähigkeit quer zur Preßrichtung, durch die Zumischung von Kohlenstoffasern zum Mischgut konnten zudem Graphitrohre mit höheren Berstdrücken hergestellt werden.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen und Halbzeugen aus synthetischem Graphit oder aus keramischem Granulat, insbesondere zur Herstellung von Graphitrohren (52), beinhaltend die Formgebung eines vorzugsweise Petrolkoks oder Graphitgranulat enthaltenden Mischguts (20) mittels einer Strangpresse (22) oder eines Extruders (56; 74), gekennzeichnet durch folgende Schritte :

10

a) Vorpressen des Mischguts (20) in statischer oder quasi-statischer Weise, wobei Fließbewegungen des Mischguts (20) derart unterbunden oder behindert werden, daß sich im Mischgut zuvor regellos ausgerichtete Partikel zunächst quer zur Preßrichtung ausrichten,

15

b) Auspressen des vorgepreßten Mischguts (20) aus einer Austrittsöffnung (28; 61; 82) der Strangpresse (22) oder des Extruders (56; 74), derart, daß sich die Partikel innerhalb des vorverdichteten Mischguts (20) aufgrund eingestellter Fließeigenschaften des Mischguts (20) ausgehend von ihrer Querausrichtung um einen Winkel (β) von maximal 75 Grad in Preßrichtung umrichten.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischgut (20) vorzugsweise mittels einer Gesenkpresse zu einem blockartigen Vorpressling statisch vorgepreßt und der Vorpressling anschließend in einen Vorratsraum (62) eines Kolbenextruders (56) ein-

25

gesetzt wird, um ihn zur Formgebung durch die Austrittsöffnung (61) zu pressen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strangpresse (22) einen Vorratsraum (30) mit einer Zuführöffnung (46) zum Zuführen von Mischgut (20) aufweist, die einer Anfangs- und einer Endstellung eines den Vorratsraum (30) verkleinerbaren Preßkolbens (26) zwischengeordnet ist, wobei die Formgebung des Mischguts (20) die folgenden, einen Zyklus bildenden Schritte umfaßt :

- f) Eindosieren von Mischgut in den Vorratsraum (30) mit Hilfe einer Dosiereinrichtung (44) bis dieser vollständig befüllt ist, wenn sich der Preßkolben (26) in der Anfangstellung befindet,
- g) Quasi-statisches Vorpressen des Mischguts im Vorratsraum (30) durch langsamen Vorschub des Preßkolbens (26), um die Partikel quer zur Preßrichtung auszurichten,
- h) Auspressen eines Volumens von vorverdichtetem Mischgut aus der Austrittsöffnung (28), das kleiner ist als das ursprünglich im Vorratsraum (30) befindliche Volumen, wodurch bei Erreichen der Endstellung des Preßkolbens (26) im Vorratsraum (30) ein vorverdichtetes Restvolumen verbleibt,
- i) Zurückfahren des Preßkolbens (26) in die Anfangsstellung und Eindosieren von neuem Mischgut in einen Zwischenraum (54) zwischen dem vorverdichteten Restvolumen und dem Preßkolben (26) bis der Vorratsraum (30) wieder vollständig befüllt ist,
- j) Fortfahren mit Schritt b).

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formgebung des Mischguts (20) durch einen Einschneckenextruder (74) erfolgt, dessen Austrittsöffnung (82) in Preßrichtung gesehen durch mindestens eine Fließbewegungen des Mischguts (20) behindernde Stufe (84) verjüngt ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischgut (20) durch Mischen einer mindestens eine Korngrößenfraktion von Petrolkoks und/oder Graphitgranulat (1) beinhaltenen Ausgangsmasse mit zumindest einem Bindemittel (12) gewonnen wird, wobei die Ausgangsmasse einen Massenanteil von 65 bis 95 Gew% und das Bindemittel (12) einen Massenanteil zwischen 5 und 32 Gew% an der Gesamtmasse des Mischguts (20) hat.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Mischgut (20) vor dem Vorpressen zusätzlich Kohlenstoffasern (14) zugemischt werden, wobei diese einen Massenanteil von 0 bis 15 Gew% an der Gesamtmasse des Mischguts aufweisen.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Mischgut (20) vor dem Vorpressen zusätzlich Preßhilfsmittel (16) zugemischt werden, wobei die Preßhilfsmittel einen Massenanteil von 0 bis 5 Gew% an der Gesamtmasse des Mischguts haben.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen der Ausgangsmasse und des Bindemittels (16) sowie weiterer Rohstoffe durch einen langsam laufenden Mischer, vor-



zugsweise durch einen Taumelmischer oder durch einen Rhönradmischer (18) erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmasse vor dem Mischen derart zerkleinert und gesiebt wird, daß sie im wesentlichen eine erste Korngrößenfraktion mit Korngrößen größer 0 mm und kleiner als 60 μ m und mit einem Massenanteil von 20 bis 100 Gew % an der Ausgangsmasse beinhaltet, und eine zweite Korngrößenfraktion mit Korngrößen von 60 μ m bis 750 μ m und einem Massenanteil von 0 Gew% bis 34 Gew% sowie eine dritte Korngrößenfraktion mit Korngrößen größer als 750 μ m bis 2000 μ m und einem Massenanteil von 0 Gew% bis 46 Gew%.

10. Vorrichtung zur Herstellung von Bautellen und Halbzeugen aus synthetischem Graphit oder aus keramischem Granulat, insbesondere zur Herstellung von Graphitrohren (52), beinhaltend eine Strangpresse (22) mit einem innerhalb eines Pressengehäuses (24) längsbeweglich geführten Preßkolben (26), der einen in eine verengte Austrittsöffnung (28) mit einem Durchmesser (d) mündenden, mit Preßgut befüllbaren und durch seine Preßbewegung verkleinerbaren Vorratsraum (30) mit einem Durchmesser (D) begrenzt, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorratsraum (30) eine separate, zwischen einer Ausgangsstellung und einer Endstellung des Preßkolbens (26) angeordnete Zuführöffnung (46) hat und daß das Verhältnis (D/d) des Durchmessers (D) des Vorratsraumes (30) zum Durchmesser (d) der Austrittsöffnung (28) kleiner gleich 2,5 ist und vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von 0,4 bis 1,0 liegt.



11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Längserstreckung der Strangpresse (22) im wesentlichen parallel zur Horizontalen und die Zuführöffnung (46) des Vorratsraumes (30) im wesentlichen quer dazu angeordnet ist.

5

12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Pressengehäuse (24) einen den Preßkolben (26) führenden zylindrischen Abschnitt (32) und einen trichterförmigen Abschnitt (34) umfaßt, der endseitig mit einem die Austrittsöffnung (28) bildenden Rohrmundstück (36) versehen ist, wobei der Vorratsraum (30) im wesentlichen durch den vom zylindrischen und trichterförmigen Abschnitt (32, 34) umschlossenen und von einer zur Austrittsöffnung (28) weisenden Preßfläche (38) des Preßkolbens (26) begrenzten Raum gebildet wird, wenn der Preßkolben (26) sich in einer von der Austrittsöffnung (28) maximal entfernten Anfangsposition befindet.

10

15

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführöffnung (46) als Querbohrung in einer Wandung (48) des zylindrischen Abschnitts (32) ausgebildet ist und durch einen trichterförmigen Einfüllstutzen (50) nach radial außen hin fortgeführt ist, in welchem eine eine Dosiereinrichtung bildende Zellradschleuse (44) aufgenommen ist.

20

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Durchmessers (d) des Rohrmundstücks (36) zu seiner Länge (l) kleiner gleich 1 ist und der trichterförmige Abschnitt (34) einen Kegelwinkel (α) von 30 bis 35 Grad aufw ist.

25



15. Bauteil oder Halbzeug aus synthetischem Graphit oder aus keramischem Granulat, insbesondere Graphitrohr (52), erhältlich durch ein Verfahren, welches die Formgebung eines vorzugsweise Petrolkoks oder Graphitgranulat enthaltenden Mischguts (20) mittels einer Strangpresse (22) oder eines Extruders (56; 74) beinhaltet und welches durch folgende Schritte gekennzeichnet ist :
- 5
- a) Vorpressen des Mischguts (20) in statischer oder quasi-statischer Weise, wobei Fließbewegungen des Mischguts (20) derart unterbunden oder behindert werden, daß sich im Mischgut zuvor regellos
- 10 ausgerichtete Partikel zunächst quer zur Preßrichtung ausrichten,
- b) Auspressen des vorgepreßten Mischgut (20) aus einer Austrittsöffnung (28; 61; 82) der Strangpresse (22) oder des Extruders (56; 74), derart, daß sich die Partikel innerhalb des vorverdichteten Mischguts (20) aufgrund eingestellter Fließeigenschaften des
- 15 Mischguts (20) ausgehend von ihrer Querausrichtung um einen Winkel (β) von maximal 75 Grad in Preßrichtung umrichten.

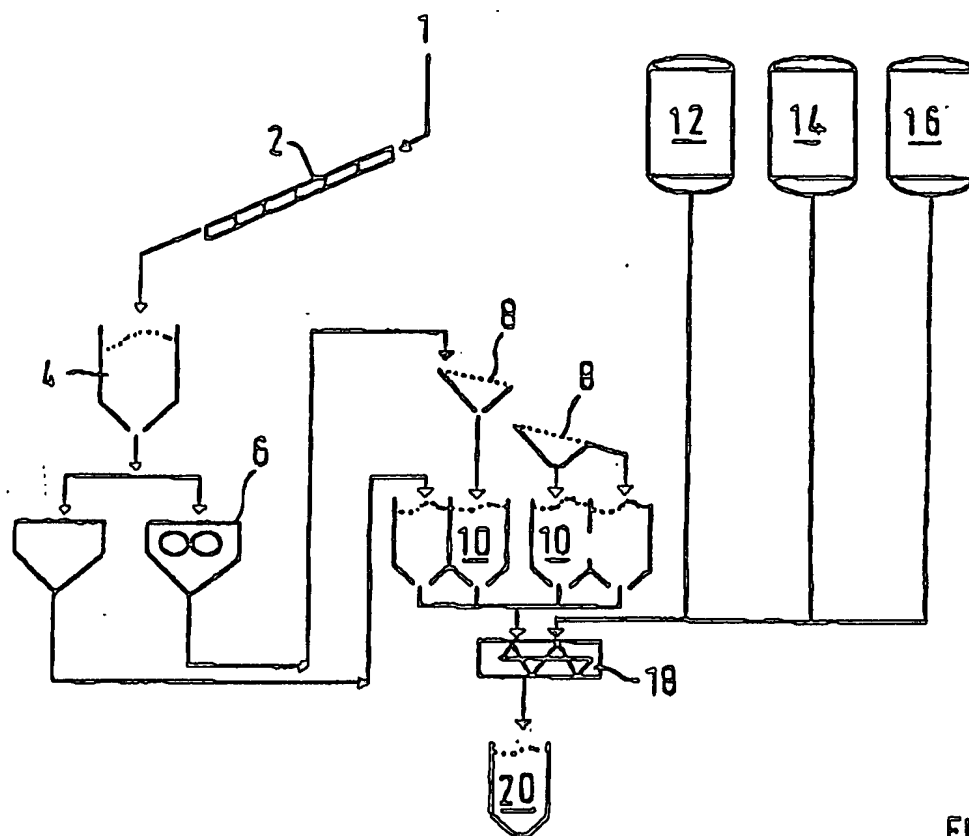


FIG. 1

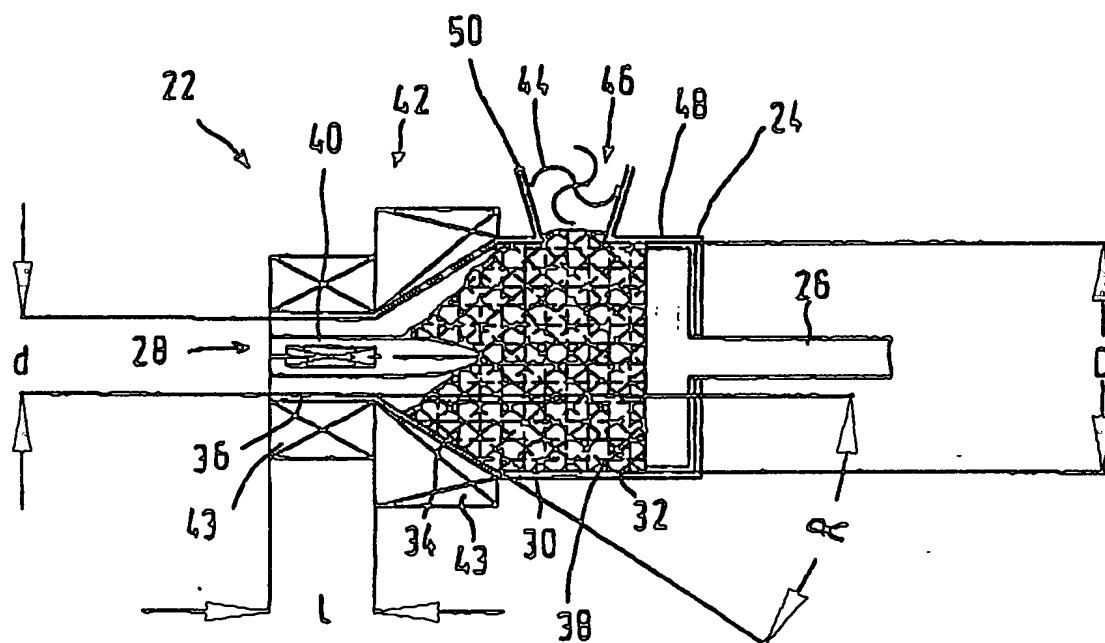


FIG. 2

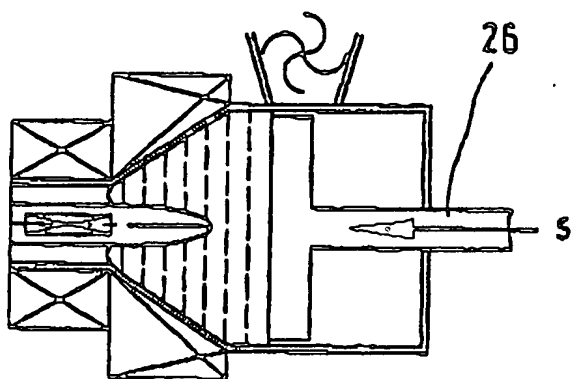


FIG. 3

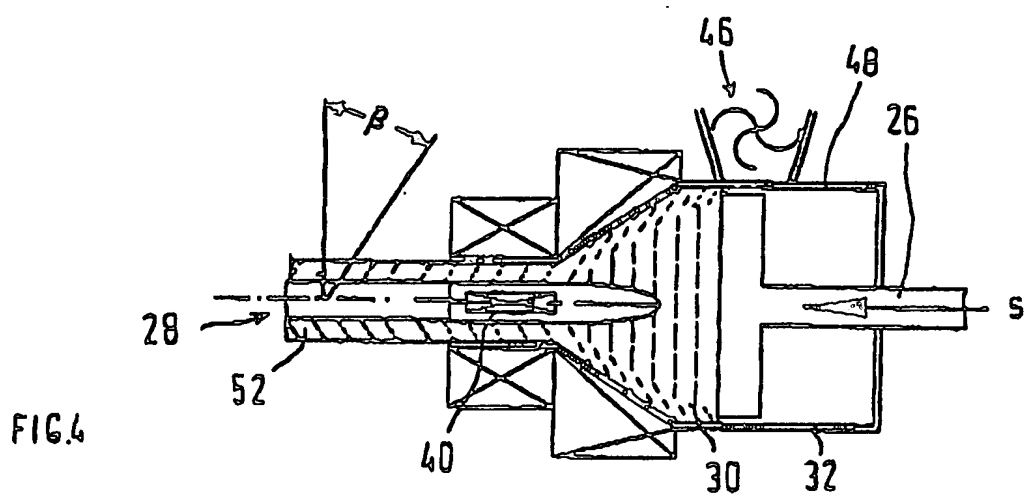


FIG. 4

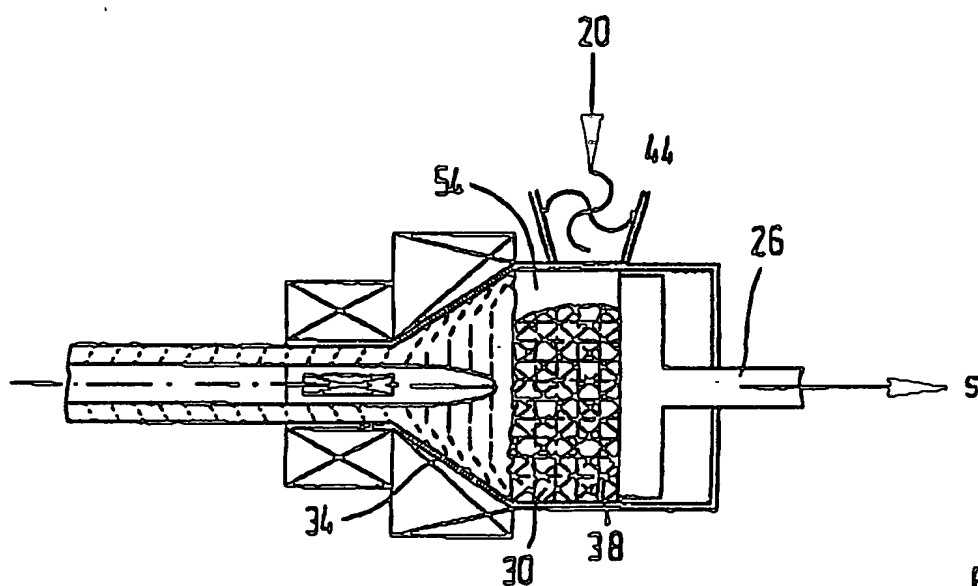


FIG. 5

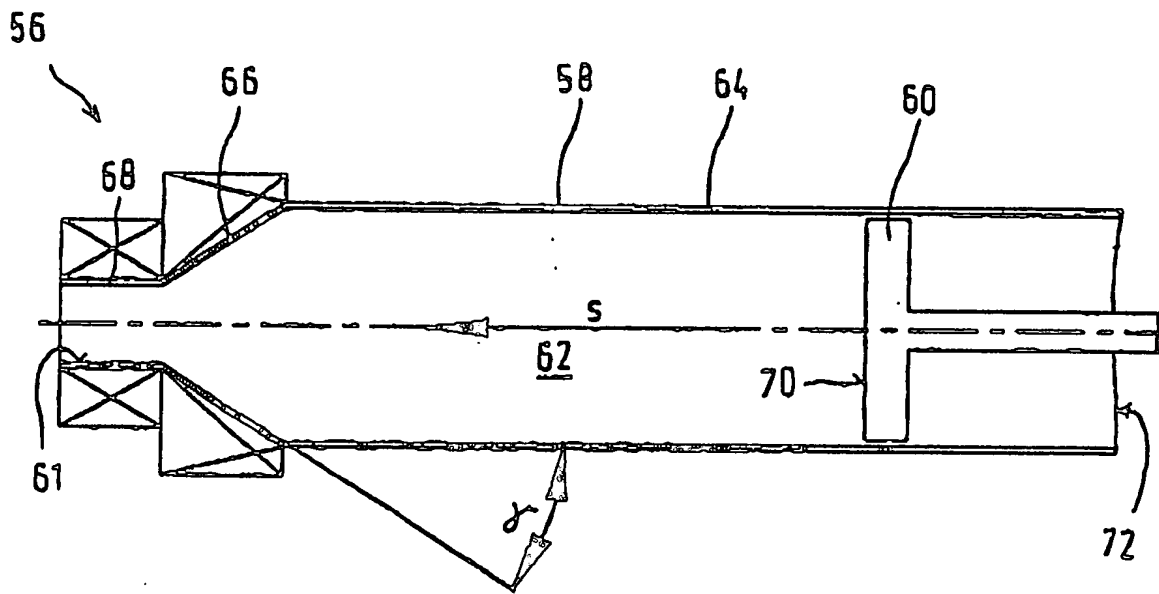


FIG. 6

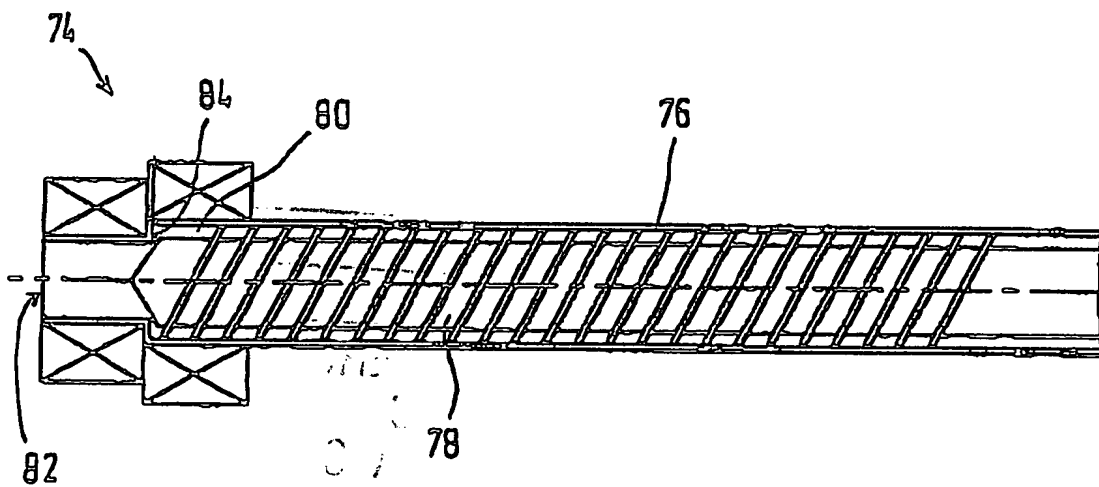


FIG. 7

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 2000/2 PCT	<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">WEITERES VORGEHEN</td> <td>siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5</td> </tr> </table>	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/11751	<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 35%;">Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/11/2000</td> <td style="width: 65%;">(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/01/2000</td> </tr> </table>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/11/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/01/2000
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/11/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/01/2000		
Anmelder SGL TECHNIK GMBH et al.			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 2

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11751

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B35/532 C04B35/83 B28B3/20 B28B3/24 B28B21/52
B28B3/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B B28B B30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 676 535 A (JUEL LESLIE H) 11. Juli 1972 (1972-07-11) das ganze Dokument ---	1,10
A	US 3 666 847 A (BAILEY BRUCE L) 30. Mai 1972 (1972-05-30) Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 48 ---	1,10
A	US 3 267 518 A (JUEL LESLIE H.) 23. August 1966 (1966-08-23) das ganze Dokument ---	1,15
A	EP 0 216 978 A (VOEST ALPINE AG) 8. April 1987 (1987-04-08) Seite 5, Zeile 30 -Seite 6, Zeile 9 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Orij, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 874 837 A (JAMIESON CHARLES P) 1. April 1975 (1975-04-01) Anspruch 1; Abbildung 2 Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 60 ---	10
A	DE 19 45 981 A (DAVY AND UNITED ENGINEERING COMPANY LTD) 19. März 1970 (1970-03-19) das ganze Dokument -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11751

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3676535	A	11-07-1972	CA 928913 A DE 2054716 A FR 2069122 A GB 1324029 A	26-06-1973 08-07-1971 03-09-1971 18-07-1973
US 3666847	A	30-05-1972	NONE	
US 3267518	A	23-08-1966	CH 443500 A FR 1316073 A GB 961067 A US 3268385 A	15-09-1967 24-04-1963 23-08-1966
EP 0216978	A	08-04-1987	AT 382897 B AT 1785 A DD 240702 A DE 3562998 D	27-04-1987 15-09-1986 12-11-1986 07-07-1988
US 3874837	A	01-04-1975	NONE	
DE 1945981	A	19-03-1970	FR 2017925 A GB 1263706 A	22-05-1970 16-02-1972

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/EP 00/11751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/532 C04B35/83 B28B3/20 B28B3/24 B28B21/52
B28B3/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B B28B B30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 676 535 A (JUEL LESLIE H) 11 July 1972 (1972-07-11) the whole document	1, 10
A	US 3 666 847 A (BAILEY BRUCE L) 30 May 1972 (1972-05-30) column 3, line 6 - line 48	1, 10
A	US 3 267 518 A (JUEL LESLIE H.) 23 August 1966 (1966-08-23) the whole document	1, 15
A	EP 0 216 978 A (VOEST ALPINE AG) 8 April 1987 (1987-04-08) page 5, line 30 - page 6, line 9	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2001

Date of mailing of the international search report

21/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Orl j, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11751

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 874 837 A (JAMIESON CHARLES P) 1 April 1975 (1975-04-01) claim 1; figure 2 column 3, line 5 - line 60	10
A	DE 19 45 981 A (DAVY AND UNITED ENGINEERING COMPANY LTD) 19 March 1970 (1970-03-19) the whole document	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

inform  patent family members

Int  Application No

PCT  00/11751

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3676535	A	11-07-1972	CA 928913 A DE 2054716 A FR 2069122 A GB 1324029 A	26-06-1973 08-07-1971 03-09-1971 18-07-1973
US 3666847	A	30-05-1972	NONE	
US 3267518	A	23-08-1966	CH 443500 A FR 1316073 A GB 961067 A US 3268385 A	15-09-1967 24-04-1963 23-08-1966
EP 0216978	A	08-04-1987	AT 382897 B AT 1785 A DD 240702 A DE 3562998 D	27-04-1987 15-09-1986 12-11-1986 07-07-1988
US 3874837	A	01-04-1975	NONE	
DE 1945981	A	19-03-1970	FR 2017925 A GB 1263706 A	22-05-1970 16-02-1972